

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/064099 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 6/06**, A61C 13/00

(74) Anwalt: **FIESSER, Gerold**; Kahlhöfer, Neumann,  
Heilein, Isartorplatz 8, 80331 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01594

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Februar 2002 (14.02.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:  
101 07 451.4 14. Februar 2001 (14.02.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **3M ESPE AG [DE/DE]**; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **FRANK, Sybille** [DE/DE]; An der Breite 2a, 82229 Seefeld (DE). **HAUPTMANN, Holger** [DE/DE]; Weilbergstrasse 32, 82404 Sindelsdorf (DE). **HÖSCHELER, Stefan** [DE/DE]; Pilsenseestrasse 9a, 82211 Herrsching (DE). **SCHNAGL, Robert** [DE/DE]; Von Eichendorff-Strasse 35, 86899 Landsberg (DE). **SUTTOR, Daniel** [DE/DE]; Franz-Krämer-Strasse 4, 82229 Seefeld (DE).

A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DENTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZAHNERSATZ

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing dentures, comprising the following steps: a) providing a blank, b) machining the blank by milling, and c) dense-sintering the blank at a temperature ranging from 1200 to 1650 °C. The blank is further characterized by comprising a presintered material and by having a resistance to fracture of from 31 to 50 MPa.

WO 02/064099

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, umfassend die Schritte: a) Bereitstellung eines Rohlings, b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren, c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1650°C, wobei der Rohling ein vorgesintertes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

## Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz. Ferner betrifft die Erfindung vorgesinterte Rohlinge aus Zirkonoxidkeramik, die eine Rohbruchfestigkeit in einem ausgewählten Bereich aufweisen.

5

Keramischer Zahnersatz wird üblicherweise durch Schleifbearbeitung von dichtgesinterten Keramik-Rohlingen hergestellt.

So wird beispielsweise in der EP-B-0 160 797 ein Rohling und dessen  
10. Verwendung zur Herstellung zahntechnischer Formteile mittels eines Schleifwerkzeugs beschrieben. Ferner ist aus der EP-A-0 630 622 ein Verfahren zur Herstellung keramischer Dentalprothesen bekannt, bei dem ein Rohling einer bestimmten Zusammensetzung mittels eines rotierenden Werkzeugs schleifend bearbeitet wird.

15

Nachteilig an der Bearbeitung von dichtgesinterten Rohlingen ist insbesondere deren hohe Härte, die zu langen Bearbeitungszeiten und hoher Werkzeugabnutzung führt. Dadurch sind die Kosten der Bearbeitung dieser Rohlinge sehr hoch.

20

Nachteilig an Schleifverfahren zur Bearbeitung bzw. Herstellung von keramischem Zahnersatz ist ferner, dass durch das Fehlen von definierten Schneidkanten keine hochpräzise Form der beschliffenen Rohlinge gewährleistet werden kann.

25 Die Bearbeitung von bis zu einem gewissen Härtegrad vorgesinterten Rohlingen wird in der EP-A-0 630 622 auf Seite 3, Spalte 3, Zeile 13 ff. im Grundsatz erwähnt, wobei aber die Bearbeitung der Rohlinge durch Schleifverfahren beibehalten bleibt.

30 Vorgesinterte Rohlinge weisen eine niedrigere Härte auf, als Dichtgesinterte und zeigen eine höhere Härte, als Ungesinterte. Es ist daher prinzipiell wünschenswert, um eine leichte Bearbeitung zu gewährleisten bzw. eine Bearbeitung erst zu ermöglichen, vorgesinterte Rohlinge zu verwenden.

- So werden beispielsweise die Bearbeitungswerkzeuge weniger stark abgenutzt, was zu längeren Standzeiten der Werkzeuge und dadurch zu erheblich verringerten Kosten führt. Auch ist die Herstellung feinster Mikrostrukturen erst
- 5 möglich, indem der vorhersagbare Schrumpf der Keramik beim Dichtsintern zu einer weiteren Verkleinerung der erzeugten Mikrostrukturen führt. Die häufig auftretende mikroskopische Beschädigung der Keramik bei der Bearbeitung ist bei vorgesinterten Rohlingen im Rahmen des Dichtsinterprozesses heilbar.
- 10 Um Zahnersatz durch Bearbeiten im nicht-dichtgesinterten Zustand herstellen zu können, wird eine vollkommen homogene Verteilung der Festigkeit und Härte sowie der Dichte innerhalb jeder Raumrichtung des keramischen Rohlings benötigt, die im besonderen auch nach der Vorsinterung des Rohlings erhalten bleibt. Es ist vorteilhaft, Abweichungen in der Dichte- und Härteverteilung der
- 15 Keramik, wenn filigrane Strukturen oder mehrgliedrige Brücken hergestellt werden sollen, zu vermeiden, da schon geringste Inhomogenitäten zu Sollbruchstellen führen können, die die Haltbarkeit dieser komplexen Strukturen während der Bearbeitung erheblich beeinträchtigen oder zu einem unterschiedlichen Sinterverhalten, welches am Verzug des Werkstückes beim Sintern erkennbar ist,
- 20 führen können. Ein derartiger Verzug führt jedoch zu schlechter Passgenauigkeit und damit zur Unbrauchbarkeit des Zahnersatzes.

Aus folgenden Gründen hat die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen bisher nicht zu einer technischen Realisierung geführt:

- 25 Die Dichtsinterung eines vorgesinterten Rohlings nach der Bearbeitung geht mit Dimensionsänderungen einher, die schwierig zu berechnen und nur mittels komplizierter Verfahren auf die eigentlichen Fräsparameter zu beaufschlagen sind. Daher sind nachträgliche Korrekturen nach der Dichtsinterung an nicht-
- 30 passgenauen Zahnersatzteilen notwendig. Diese müssen aufgrund der höheren Härte der dichtgesinterten Zahnersatzteile mittels abtragender Verfahren erfolgen und sind als sehr kritisch zu bewerten, da eine Selbstheilung von Verletzungen der Oberflächenstrukturen, wie sie während des Dichtsinterprozesses stattfindet, nicht mehr nachgeholt werden kann.

Zusammenfassend besteht ein erheblicher Bedarf an Methoden zur Herstellung von passgenauem Zahnersatz durch die Verwendung von vorgesinterten keramischen Rohlingen.

5

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von passgenauem, hochpräzisem Zahnersatz zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise kann diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung  
10 von Zahnersatz gelöst werden, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung eines Rohlings,
- b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren,
- c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis  
15 1650°C,

wobei der Rohling ein vorgesintetes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa, bevorzugt 31 bis 40 MPa aufweist.

20 Unter Rohlingen werden im Rahmen dieser Erfindung nicht bearbeitete Materialblöcke bzw. -presslinge verstanden, die im weiteren durch die Bearbeitung einer Formgebung zugeführt werden. Diese Rohlinge können aus den verschiedensten Materialien, insbesondere Keramik, bestehen.

25 Unter Zahnersatz sind im Rahmen dieser Erfindung insbesondere Kronen sowie drei- und mehrgliedrige Brücken zu verstehen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Rohlinge zur Herstellung von drei- und mehrgliedrigen Brücken.

30 Unter Bearbeiten sind im Rahmen dieser Erfindung fräsende Maßnahmen zur Formgebung eines Rohlings zu verstehen, die dazu führen, dass der Rohling in eine dem natürlichen Zahn möglichst nahe kommende Form umgearbeitet wird. Nicht unter Bearbeiten ist die Reinigung des im obigen Sinne bearbeiteten Rohlings oder auch die Entfernung von Stütz- und Haltestrukturen, die aus der

Einbettung des Rohlings in eine Rohlingshalterung resultieren, zu verstehen, auch wenn dieses Reinigen durch fräsende Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Begriffe „umfassen“ und „enthaltend“ im Sinne der vorliegenden Erfindung

- 5 leiten eine nicht-abschließende Aufzählung von Merkmalen ein.

Übliche aus dem Stand der Technik bekannte Rohbruchfestigkeiten für keramische Dentalrohlinge liegen im höheren Festigkeitsbereich, beispielsweise von 75 bis 110 MPa; solche Rohlinge sind nicht für die Erfindung einsetzbar.

10

- Es wurde herausgefunden, dass die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen, deren Rohbruchfestigkeit außerhalb des erfindungsgemäßen Intervalls liegt, nicht zu brauchbaren Ergebnissen führt. Im Falle von kleineren Rohbruchfestigkeiten resultieren zu weiche Rohlinge, die beim fräsenden Bearbeiten brechen können, 15 im Falle von höheren Rohbruchfestigkeiten erhält man zu harte Rohlinge, die jeweils mit den üblichen Bearbeitungsverfahren nicht bearbeitet werden können.

- Die Bearbeitung der erfindungsgemäßen vorgesinterten Rohlinge wird mit fräsenden Verfahren durchgeführt. Durch die äußerst scharfen Schneidkanten der 20 Fräswerkzeuge ist die Erzeugung feinster Mikrostrukturen möglich. Die Schneidkanten des Werkzeuges bleiben über einen langen Benutzungszeitraum scharf, da der Rohling im vorgesinterten Zustand nur eine geringe Härte und Festigkeit aufweist. Bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings arbeitet das Werkzeug der Bearbeitungsmaschine bei der Grobbearbeitung beispielsweise mit 25 einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm, bevorzugt 15000 bis 25000 Upm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500 mm/min. Die Feinbearbeitung erfolgt beispielweise bei einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm, bevorzugt 18000 bis 35000 Upm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500 30 mm/min. Bei beiden Bearbeitungsstufen wird beispielsweise ein Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm verwendet.

Besonders bevorzugt werden die Rohlinge ohne eine stützende Struktur, wie sie beispielsweise in der EP-A2-0 824 897, Beispiel beschrieben ist, bearbeitet. Der

Bearbeitungsvorgang findet von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden und von der mit dem Zahnstumpf nicht in Berührung stehenden Seite des fertig bearbeiteten Zahnersatzteils statt. Es ist hierbei von besonderem Vorteil, dass während des Dichtsintervorgangs der Rohling nicht von einer

5 Hochtemperatureinbettmasse umgeben bzw. gestützt sein muss.

im Laufe des Dichtsinterprozesses kann der umgearbeitete Rohling mittels Trägervorrichtungen, welche sich an die während des Brennprozesses auftretenden Schwunddimensionen selbstständig anpassen, wie sie beispielsweise

10 aus der Patentanmeldung DE-199 04 523 bekannt sind, gehalten werden, um einen Verzug während des Sinterprozesses zu vermeiden.

Die Rohlinge können aus üblichen Dentalkeramiken bestehen. Unter Dentalkeramiken sind im Rahmen dieser Erfindung Zusammensetzungen zu verstehen, die neben den üblichen keramischen Bestandteilen gegebenenfalls auch noch geringe Mengen anderer Bestandteile (Zusätze), wie Sinterhilfsmittel enthalten können. Die Angabe von Rezepturen in Form von Komponenten und Gew.-% bezieht sich stets auf ein Produkt, welches keine Zusätze mehr enthält. Selbstverständlich sind geringe Spuren von Zusätzen, auch in der vor- bzw. 20 endgesinterten Keramik, aus kinetischen, thermodynamischen oder chemischen Gründen möglich und daher auch als im Schutzmfang dieser Erfindung enthalten zu verstehen.

Insbesondere das Vorhandensein von Verunreinigungen fördert die Entstehung von Glasphasen bzw. Glasanteilen. Bevorzugt sind daher auch Rohlinge, die während dem Dichtsintern keine Glasphasen bzw. Glasanteile bilden.

Die erfindungsgemäßen Rohlinge weisen ferner eine bevorzugte Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung auf, die kleiner als 0,05%, 30 besonders bevorzugt kleiner als 0,01% ist.

Bevorzugt bestehen die erfindungsgemäßen Rohlinge aus Aluminiumoxid- oder Zirkonoxidkeramik. Besonders bevorzugt ist hierbei die Zirkonoxidkeramik.

- Es ist bekannt, dass die Festigkeit von nichtmetallisch-anorganischen Systemen im allgemeinen vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  abhängt. Dieser Faktor ist bei amorphen Werkstoffen, beispielsweise Gläsern deutlich niedriger als bei rein kristallinen Systemen (D. Munz/T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer-Verlag). Somit sinkt auch die Festigkeit von Keramiken, wenn sich amorphe Phasen an den Korngrenzen bilden. Die erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren Keramiken weisen daher beispielsweise einen Wert für  $K_{IC}$  von 5 bis 10, bevorzugt 8 bis 10, bestimmt nach EN 843 auf.
- Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Keramiken auf Zirkonoxidbasis mit einem Sinterzusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium eine besonders günstige und gleichmäßig verteilte Härte und Festigkeit aufweisen. Sie sind daher besonders zur erfindungsgemäßen Herstellung von komplexem Zahnersatz und filigranen Strukturen geeignet. Von Vorteil ist es hierbei, wenn die Oxide der oben erwähnten Elemente in einer wie oben definierten Menge mit homogener Verteilung zugesetzt werden und diese nicht, wie etwa Verunreinigungen, ungleichmäßig und mit wechselnder Konzentration verteilt sind. Diese homogene Verteilung kann beispielsweise erreicht werden durch Kofällung, wie sie im Ausführungsbeispiel dieser Erfindung beschrieben ist.

Überdies ist eine gleichmäßige Verteilung der während des Vorsinterprozesses gebildeten Partikel von Vorteil. Die Kornform der Partikel ist bevorzugt equiaxial mit einem mittleren Korndurchmesser kleiner 1 µm, besonders bevorzugt kleiner 0,7 µm.

Die für die Erfindung einsetzbaren Rohlinge weisen üblicherweise ein Porenvolumen von 50 bis 65 % auf. Die mittlere Porengröße liegt üblicherweise im Bereich von 3 µm bis 0,1 µm, wobei der Bereich von 2 µm bis 0,2 µm bevorzugt ist.

Im Falle dieser Keramik wird der Vorsinterprozess in einem bevorzugten Temperaturbereich von 850°C bis 1000°C, besonders bevorzugt zwischen 950°C und 995°C durchgeführt, um die erfindungsgemäße Rohbruchfestigkeit zu

erzielen. Der Vorsinterprozess wird beispielsweise über einen Zeitraum von 30 h bis 55 h durchgeführt.

- Derartige Keramiksysteme weisen bekanntermaßen die Neigung auf, anisotrop zu schrumpfen, haben also einen in die drei Raumrichtungen unterschiedlichen Schrumpf. Da dieser Schrumpf in jeder Raumrichtung in sich linear ist, sind diese Keramiken überraschenderweise zur Herstellung von extrem passgenauem und komplexem Zahnersatz äußerst geeignet.
- 5 Die Verwendung von Zirkonoxidkeramiken im medizinischen Bereich ist allgemein bekannt. Reines Zirkonoxid kann allerdings nicht für mechanische Anwendungen verwendet werden, da es beim Abkühlprozess nach dem Sintern sein Volumen durch Modifikationsänderungen zu stark verändert. Durch Zugabe von Magnesium-, Cer- oder Yttriumoxid lässt sich dieser Prozess aber eindämmen.
- 10 Eine ausführliche Diskussion findet sich in „Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin“, Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993 sowie in der EP-A-0 634 149.

- Der Zusatz von 0,1 bis zu 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, 20 besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-%, mindestens einem der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium zu derartigen Keramiken führt zur Erniedrigung der Sintertemperatur und Erhöhung der Stabilität und der hydrolytischen Beständigkeit im Gebrauchszustand. Dieser Sachverhalt findet sich für das Oxid des 25 Aluminiums in der Produktinformation der Firma Tosoh „Zirconia Powder“ 09/97 wieder. Die Keramik eignet sich allerdings nicht zur Herstellung von passgenauem Zahnersatz gemäß vorliegender Erfindung, da ohne Einhaltung der erfindungsgemäßen Rohbruchfestigkeit eine fräsende Bearbeitung zu hochpräzisem Zahnersatz aufgrund der vorher diskutierten Effekte nicht möglich 30 ist.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein vorgesinterter Rohling aus Zirkonoxidkeramik der Zusammensetzung (1), enthaltend:

- 8 -

- (A) 91 bis 98,45 Gew.-%, bevorzugt 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,  
(B) 0 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,  
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,  
(D) 0,05 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders  
5 bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50  
Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium,  
Germanium, Indium,  
(E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze,  
  
10 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen und der Rohling eine  
Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa, bevorzugt 31 bis 40 MPa aufweist.

Unter Komponente (E) der Zusammensetzung (1) sind färbende Oxide aus  
Elementen der Gruppe Pr, Er, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn zu verstehen, wobei  
15 bevorzugt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  eingesetzt werden.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von  
keramischem Zahnersatz, wobei ein Rohling der Zusammensetzung (1) durch  
geeignete Bearbeitungsmaßnahmen in ein schwindungsangepasstes,  
20 vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet wird und  
anschließend zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird. Unter  
schwindungsangepasstem Modell ist ein entsprechend einem Teil des theoretisch  
erwarteten Schrumpfes vergrößertes Modell des gewünschten Zahnersatzes zu  
verstehen.

25 Die technische Herstellung der Zusammensetzung (1) gelingt durch Auflösen der  
in käuflichem Zirkonsand enthaltenen Komponenten (A) und (B) der  
Zusammensetzung (1) mit HCl, mechanischer Abtrennung der schwerlöslichen  
Verunreinigungen und Vereinigung mit den nach Behandlung mit HCl ebenfalls  
30 als Oxichloride bzw. Chloride vorliegenden Additiven (C) und (D) als wäßrige,  
stark saure Lösung.

Färbend wirkende Zusätze gemäß Komponente (E) werden anschließend  
ebenfalls als Chloride, erhalten durch Auflösung in HCl, zugesetzt.

- Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse, Kalzination des Fällungsproduktes, Mahlung des Kalzinates auf die gewünschte Endfeinheit sowie unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln ein
- 5 Sprühtrockenprozess an.

- Das auf diese Weise erhaltene Granulat kann mit bekannten Preßverfahren in die gewünschte Vorform gebracht werden. Diese Presslinge werden durch eine binderabhängige Wärmebehandlung entbindert und bei einer Temperatur
- 10 zwischen 850°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 950°C und 995°C beispielsweise mit 0,5 h bis 4 h Haltezeit vorgesintert.

- Keramikpulver enthaltend die Komponenten (A) bis (D) sind auch käuflich erwerbar (Fa. Tosoh, Tokyo, Japan).
- 15 Die mit gebräuchlichen Verfahren, beispielsweise CAD/CAM oder Kopierfräsen bearbeiteten Rohlinge werden bei 1200°C bis 1650°C, besonders bevorzugt 1350°C bis 1550°C beispielsweise mit 1 bis 3 h Haltezeit dichtgesintert.
- 20 Vorzugsweise vor dem Dichtsintern können ästhetische Maßnahmen, wie das individuelle Einfärben, vorgenommen werden. Verwendbar sind beispielsweise Verfahren gemäß der Patentanmeldung DE-199 04 522, wobei die Verwendung ionischer Lösungen mindestens eines der Salze der Seltenen-Erden-Elemente, der Lanthaniden oder der Elemente aus der Gruppe Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn
- 25 bevorzugt ist.

- Gegebenenfalls werden nach dem Dichtsintern die zu einer Dentalprothese umgearbeiteten Keramikrohlinge aus einer Rohlingshalterung entfernt, wobei beispielsweise eine Halterung aus dem Gebrauchsmuster DE-298 154 86
- 30 während der Bearbeitung Anwendung finden kann. Nach der Entfernung aus einer Rohlingshalterung kann sich gegebenenfalls die Nachbearbeitung des Rohlings zum Zwecke der Entfernung von Haltestiften oder Verbindungsstellen zwischen der Rohlingshalterung und dem bearbeiteten Rohling anschließen.

- Ferner kann der Rohling durch übliche Maßnahmen verblendet werden. Hierzu kann eine Verblendmasse, die den gleichen Wärmeausdehnungskoeffizient wie der Rohling besitzt, auf den Rohling aufgebrannt werden. Rohlinge, die geeignet sind für die vorliegende Erfindung, können beispielsweise einen
- 5 Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 9,0 und 10,5 ppm/K, bevorzugt zwischen 9,4 und 9,8 ppm/K aufweisen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

10

Angaben zu Festigkeiten, insbesondere Bruchfestigkeiten im Rahmen dieser Ausführungen beziehen sich auf den „Punch on three ball Test“ gemäß ISO 6872.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rohlinge wird von unter Anwendung von  
15 Druck erhaltenen Vorkörpern ausgegangen. Bei Herstellung dieser Vorkörper wird beispielsweise von reinen Chloriden, Oxichloriden oder Nitraten ausgegangen, in den Beispielen werden Chloride eingesetzt.

20

Herstellungsbeispiele 1 und 2  
**Zirkonoxidkeramik mit Aluminiumoxidanteil**

- Um ca. 200 g fertig dotiertes Pressgranulat zu erhalten, werden die Komponenten
- 5 gemäß folgender Tabelle in destilliertem Wasser gelöst:

Nr.	M(ZrCl <sub>4</sub> ) [g]	M(YCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O) [g]	M(AlCl <sub>3</sub> ) [g]	M(FeCl <sub>3</sub> ) [g]	M(ErCl <sub>3</sub> ) [g]
<b>1 [Gefärbt] (%-Anteil als Oxid)</b>	355,6 (94,0)	33,4 (5,17)	0,65 (0,25)	0,77 (0,2)	0,29 (0,38)
<b>2 [Ungefärbt] (%-Anteil als Oxid)</b>	357,66 (94,55)	33,36 (5,20)	0,65 (0,25)	0	0
<b>Komponente</b>	(A)	(C)	(D)	(E)	(E)

- Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse an, wobei die vorgenannte Lösung mit 32 l 6-molarer wässriger NH<sub>4</sub>OH-Lösung versetzt wird. Dabei ist ein mindestens 30-facher Überschuß der OH<sup>-</sup>-Konzentration gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf empfohlen. Das Fällungsprodukt muss anschließend Cl<sup>-</sup>-frei gewaschen werden. Die Kalzination des Fällungsproduktes erfolgt bei 700°C über 0,75 Stunden, gefolgt von einer Mahlung des Kalzinates auf eine Endfeinheit von D<sub>50</sub> = 0,6 µm sowie von einem Sprühtrockenprozess unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln (hier: 2,0 Gew.-% PVA, 0,15 Gew.-% Ölsäure bezogen auf Oxidversatz).

- Das erhaltene Granulat wird mit einer isostatischen Presse, beispielsweise bei 1500 bis 2500 bar, bevorzugt 1700 bis 2200 bar in Vorkörper der Abmessungen
- 20 d = 31 mm und l = 150 mm gebracht.

Die Vorkörper werden durch eine Wärmebehandlung (Aufheizrate: 4 K/min bis 650°C, 1 h Haltezeit) entbindert und bei einer Temperatur bei 970°C mit 0,5 h Haltezeit zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Rohlingen vorgesintert.

Verfahrensbeispiele

- Zur Herstellung von passgenauen Brücken werden nach den Herstellungsbeispielen 1 und/oder 2 hergestellten Rohlinge mit einem CAD/CAM-  
5 System durch Fräsen bearbeitet und unter den folgenden Parametern dichtgesintert:

Aufheizrate: 10 K/min bis Endtemperatur: 1500°C

Haltezeit bei Endtemperatur: 2 h

10

Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein extrem passgenauer Zahnersatz mit hoher Festigkeit ( $\sigma > 1000 \text{ MPa}$ ).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, umfassend die Schritte:
  - 5 a) Bereitstellung eines Rohlings,
  - b) Bearbeiten des Rohlings durch fräsende Verfahren,
  - c) Dichtsintern des Rohlings in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1650°C,
- 10 wobei der Rohling ein vorgesintertes Material umfasst und eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 40 MPa aufweist.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings das Werkzeug der Bearbeitungsmaschine mit einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der Grobbearbeitung und einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der Feinbearbeitung sowie jeweils mit einem Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm arbeitet.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Rohling von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite und von der nicht mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite bearbeitet wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der vorgesinterte Rohling Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidkeramik umfasst.
6. Zahnersatz, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Vorgesinterter Rohling aus Zirkonoxidkeramik, enthaltend:

- (A) 91 bis 98,45 Gew.-% Zirkonoxid,  
(B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,  
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,  
5 (D) 0,05 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,  
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),

10 wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen und der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

8. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 7, wobei er  
  
(A) 91 bis 98,35 Gew.-% Zirkonoxid,  
15 (B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,  
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,  
(D) 0,15 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium,  
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze

20 enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

9. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 7, wobei er  
  
25 (A) 91 bis 98,45 Gew.-% Zirkonoxid,  
(B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,  
(C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,  
(D) 0,05 bis 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,  
(E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze
- 30 enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

10. Vorgesinterter Rohling gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei er eine Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa aufweist.

11. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei er durch Sinterung bei einer Temperatur von 850°C bis 1000°C erhalten wird.
- 5 12. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei er eine Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung unter 0,05% aufweist.
- 10 13. Verwendung eines Rohlings aus vorgesintertem Material mit einer Rohbruchfestigkeit von 31 bis 50 MPa in einem Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, wobei der Rohling vor dem Dichtsintern bearbeitet wird.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 12 durch fräsende Bearbeitung in ein schwindungsangepasstes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Rohling nach einem der Ansprüche 7 bis 12 durch CAD/CAM-Verfahren in ein schwindungsangepasstes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei der vorgesinterte Rohling nach dem Bearbeiten ästhetisch nachbearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten      nal Application No  
PCT/EP 02/01594

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 A61K6/06 A61C13/00																			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																			
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K A61C																			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  EPO-Internal, WPI Data, PAJ																			
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category °</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 199 30 564 A (KALTENBACH &amp; VOIGT) 19 October 2000 (2000-10-19) column 3, line 51 -column 4, line 42 column 5, line 29 - line 40 claims</td> <td style="padding: 2px;">1,14-16</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17 November 1994 (1994-11-17) example claim</td> <td style="padding: 2px;">7-9</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25 February 1998 (1998-02-25) column 3, line 20 -column 4, line 11 claims</td> <td style="padding: 2px;">7-9</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">-</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">-</td> <td style="padding: 2px;">-/--</td> </tr> </tbody> </table>		Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 199 30 564 A (KALTENBACH & VOIGT) 19 October 2000 (2000-10-19) column 3, line 51 -column 4, line 42 column 5, line 29 - line 40 claims	1,14-16	Y	EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17 November 1994 (1994-11-17) example claim	7-9	X	EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25 February 1998 (1998-02-25) column 3, line 20 -column 4, line 11 claims	7-9		-	1		-	-/--
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																	
X	DE 199 30 564 A (KALTENBACH & VOIGT) 19 October 2000 (2000-10-19) column 3, line 51 -column 4, line 42 column 5, line 29 - line 40 claims	1,14-16																	
Y	EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17 November 1994 (1994-11-17) example claim	7-9																	
X	EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25 February 1998 (1998-02-25) column 3, line 20 -column 4, line 11 claims	7-9																	
	-	1																	
	-	-/--																	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																			
° Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																			
*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family																			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report																		
16 July 2002	25/07/2002																		
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Thornton, S																		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
al Application No  
PCT/EP 02/01594

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 12097 A (HOESCHELER STEFAN ;FRANK SYBILLE (DE); SUTTOR DANIEL (DE); ESPE DE) 22 February 2001 (2001-02-22) claims -----	1-16
E	DE 100 49 974 A (WIELAND EDELMETALLE) 11 April 2002 (2002-04-11) claims -----	1-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01594

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19930564	A	19-10-2000	DE WO EP	19930564 A1 0062705 A1 1087720 A1		19-10-2000 26-10-2000 04-04-2001
EP 0624360	A	17-11-1994	CH AT DE EP US US	688894 A5 199312 T 59409659 D1 0624360 A1 6165925 A 5824089 A		15-05-1998 15-03-2001 05-04-2001 17-11-1994 26-12-2000 20-10-1998
EP 0824897	A	25-02-1998	US AT CA DE DE EP ES JP JP	5775912 A 203386 T 2200397 A1 69705780 D1 69705780 T2 0824897 A2 2162223 T3 3254174 B2 10075964 A		07-07-1998 15-08-2001 16-02-1998 30-08-2001 23-05-2002 25-02-1998 16-12-2001 04-02-2002 24-03-1998
WO 0112097	A	22-02-2001	DE AU WO EP	19938144 A1 7276600 A 0112097 A1 1206223 A1		19-04-2001 13-03-2001 22-02-2001 22-05-2002
DE 10049974	A	11-04-2002	DE WO	10049974 A1 0230361 A1		11-04-2002 18-04-2002

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Inte  
als Aktenzeichen  
**PCT/EP 02/01594**

**A. KLAFFISIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K6/06 A61C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 A61K A61C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 30 564 A (KALTENBACH & VOIGT) 19. Oktober 2000 (2000-10-19)	1,14-16
Y	Spalte 3, Zeile 51 -Spalte 4, Zeile 42 Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 40 Ansprüche ----	7-9
Y	EP 0 624 360 A (METOXIT AG) 17. November 1994 (1994-11-17) Beispiel Anspruch ----	7-9
X	EP 0 824 897 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Spalte 3, Zeile 20 -Spalte 4, Zeile 11 Ansprüche ----	1 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*'S' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

16. Juli 2002

25/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten  
des Aktenzeichen  
PCT/EP 02/01594

## C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 01 12097 A (HOESCHELER STEFAN ;FRANK SYBILLE (DE); SUTTOR DANIEL (DE); ESPE DE) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Ansprüche ----	1-16
E	DE 100 49 974 A (WIELAND EDELMETALLE) 11. April 2002 (2002-04-11) Ansprüche ----	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	ales Aktenzeichen
PCT/EP 02/01594	

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19930564	A	19-10-2000	DE	19930564 A1		19-10-2000
			WO	0062705 A1		26-10-2000
			EP	1087720 A1		04-04-2001
EP 0624360	A	17-11-1994	CH	688894 A5		15-05-1998
			AT	199312 T		15-03-2001
			DE	59409659 D1		05-04-2001
			EP	0624360 A1		17-11-1994
			US	6165925 A		26-12-2000
			US	5824089 A		20-10-1998
EP 0824897	A	25-02-1998	US	5775912 A		07-07-1998
			AT	203386 T		15-08-2001
			CA	2200397 A1		16-02-1998
			DE	69705780 D1		30-08-2001
			DE	69705780 T2		23-05-2002
			EP	0824897 A2		25-02-1998
			ES	2162223 T3		16-12-2001
			JP	3254174 B2		04-02-2002
			JP	10075964 A		24-03-1998
WO 0112097	A	22-02-2001	DE	19938144 A1		19-04-2001
			AU	7276600 A		13-03-2001
			WO	0112097 A1		22-02-2001
			EP	1206223 A1		22-05-2002
DE 10049974	A	11-04-2002	DE	10049974 A1		11-04-2002
			WO	0230361 A1		18-04-2002